

## ROOM TEMPERATURE SETTING COMPOSITION

**Publication number:** JP2001072855 (A)

**Publication date:** 2001-03-21

**Inventor(s):** TSURUOKA KAORU; WATABE TAKASHI +

**Applicant(s):** ASAHI GLASS CO LTD +

**Classification:**

- international: *C09K3/10; C08L71/02; C08L83/12; C08L101/10; C09D5/34; C09D163/00; C09D171/02; C09D183/12; C09D201/10; C09K3/10; C08L71/00; C08L83/00; C08L101/00; C09D5/34; C09D163/00; C09D171/00; C09D183/10; C09D201/02; (IPC1-7): C09D5/34; C09D163/00; C09D171/02; C09D183/12; C09D201/10; C08L71/02; C08L83/12; C08L101/10*

- European:

**Application number:** JP19990248562 19990902

**Priority number(s):** JP19990248562 19990902

### Abstract of JP 2001072855 (A)

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a room temperature setting composition having a low viscosity, excellent in handleability, mechanical strength and adhesiveness, and enabling the cure rate to be adjusted in a wide range by making the composition include two kinds of specific polyoxyalkylene polymers and an epoxy resin as essential ingredients. **SOLUTION:** This composition comprises (A) a polyoxyalkylene polymer having at least one hydrolyzable silicon group of the formula  $\text{SiX}_2\text{R}_1$  [R1 is a 1-20C (substituted) monomvalent organic group; X is OH or the like], (B) a polyoxyalkylene polymer having at least one hydrolyzable silicon group of the formula  $\text{SiX}_3$  which can be obtained by introducing an unsaturated group into the end of a polyoxyalkylene polymer having at least one OH and then reacting with the mercapto group of a silicon compound (e.g. 3-mercaptopropyltrimethoxysilane or the like) of the formula  $\text{HS-R}_2\text{-SiX}_3$  (R2 is a 1-17C divalent hydrocarbon) and (C) an epoxy resin (e.g. a bisphenol A-type epoxy resin or the like).

---

Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-72855  
(P2001-72855A)

(43) 公開日 平成13年3月21日 (2001.3.21)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 L	71/02	C 0 8 L 71/02	4 H 0 1 7
	83/12	83/12	4 J 0 0 2
	101/10	101/10	4 J 0 3 8
// C 0 9 D	5/34	C 0 9 D 5/34	
	163/00	163/00	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-248562  
(22) 出願日 平成11年9月2日 (1999.9.2)

(71) 出願人 000000044  
旭硝子株式会社  
東京都千代田区有楽町一丁目12番1号  
(72) 発明者 鶴岡 薫  
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社内  
(72) 発明者 渡部 崇  
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社内  
(74) 代理人 10007/517  
弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 室温硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】 工業的に容易に取り扱い可能なシラン化合物を原料として得られる加水分解性ケイ素基を有する重合体を用い、低粘度で取り扱い性に優れ、かつ、硬化後の硬化物の機械強度及び被着体との接着性に優れ、その上、硬化速度が広い範囲で調整可能な硬化性組成物を提供する。

【解決手段】 2つの加水分解性基がケイ素に結合した加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体 (A)、及び、水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に不飽和基を導入した後、3つの加水分解性基がケイ素に結合した加水分解性ケイ素基とメルカプト基を有する化合物を反応させることにより得られる加水分解性ケイ素基を有するポリアルキレン重合体 (B)、及び、エポキシ樹脂 (C) を必須成分とする室温硬化性組成物 (D) を用いる。

## 【特許請求の範囲】

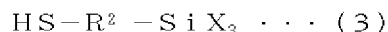
【請求項1】 下記式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(A)、及び、水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に不飽和基を導入した後、該不飽和基と式(3)で表されるケイ素化合物のメルカプト基を反応させることにより得られる、下記式(2)で表される加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(B)、及び、エポキシ樹脂(C)を必須成分とする室温硬化性組成物(D)。



(式(1)中、 $R^1$ は炭素数1~20の置換または非置換の1価の有機基、Xは水酸基または加水分解性基、ただし、2個のXは同じでも異なってもよい。)



(式(2)中、Xは前記に同じ。3個のXは同じでも異なってもよい。)



(式(3)中、Xは前記に同じ。3個のXは同じでも異なってもよい。 $R^2$ は炭素数1~17の2価炭化水素基。)

【請求項2】 さらに、エポキシ硬化剤(E)を含有する、請求項1記載の室温硬化性組成物(D)。

【請求項3】 さらに、加水分解性ケイ素基および加水分解性以外の反応性官能基を同一分子中に併有する化合物(F)を含有する、請求項1又は2記載の室温硬化性組成物(D)。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、湿分存在下で硬化する室温硬化性組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】末端に加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体は、硬化物がゴム弾性を有するという特徴を生かし、シーラントや接着剤等、被覆組成物・密封組成物などの用途に用いられている。そのような重合体としては特公昭61-18582号公報、特開平3-72527号公報及び特開平3-47825号公報に記載されている、ケイ素原子1つ当たり2つの加水分解性基が結合してなる加水分解性ケイ素基を有する重合体が開示されている。このような重合体は、柔軟な硬化物を得られ、また、貯蔵安定性にも優れるなど、物性のバランスが非常に優れており、実用性能が高いことから、実際に工業生産され、接着剤や防水材などの用途において、市場を確立している。しかし、一方で、ケイ素原子1つ当たり2つの加水分解性基が結合してなる加水分解性ケイ素基を有する重合体においては、硬化速度を硬化触媒等の選択によってある程度速くすることはできるが、飛躍的に向上させることはケイ素基の水との反応性から限界があり、速い硬化速度が求められる用途には

自ずと限界があった。

【0003】また、特公昭58-10418号公報及び特公昭58-10430号公報には、ケイ素原子1つ当たり3つの加水分解性基が結合してなる加水分解性ケイ素基を有する重合体であって、分子量が6000以下の比較的分子量の硬化性重合体が開示されている。このようなケイ素原子1つ当たり3つの加水分解性基が結合してなる加水分解性ケイ素基を有する硬化性重合体は、水との反応性が高いことから硬化速度が非常に速い特性を有するが、分子量が6000以下と比較的低分子量であることから、硬化して得られる硬化物の伸びや柔軟性に劣っていた。

【0004】ケイ素原子1つ当たり3つの加水分解性基が結合してなる加水分解性ケイ素基を有する重合体において貯蔵安定性を改善する方法として、特開平10-245482号公報ではポリオキシプロピレンポリオールとイソシアネート置換型トリアルコキシシラン化合物とのウレタン化反応により得られた重合体、硬化触媒及びアミノ基置換アルコキシシラン類からなる組成物、あるいは特開平10-245484号公報では分子末端がトリアルコキシシリル基であるポリオキシアルキレン重合体及び分子末端がアルキルジアルコキシ基であるポリオキシアルキレン重合体の混合物が開示されている。この方法においては本質的にポリオキシプロピレンポリオールとイソシアネート置換型トリアルコキシシラン化合物とのウレタン化反応により得られた重合体を用いる。この方法におけるポリオキシプロピレンポリオールとイソシアネート基との反応性は低く、有意な反応速度を得るためには、反応促進のため、ウレタン化反応で良く知られている各種の金属塩などの反応促進剤の使用が望ましいが、その場合、反応系内に残存する微量の水分により、アルコキシシリル基が加水分解及び架橋反応を起こして重合体が高粘度となる場合が多々あった。また、ウレタン結合自身に起因しても高粘度となることから、作業性に問題を有していた。

【0005】また、一方で、上述の末端に加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体は、硬化物の強度及び被着体との接着力については決して優れるとは言えず、自ずと用途が制限されていた。接着性を改良する方法として、特開平61-268720号公報、特公平7-2828号公報には、加水分解性ケイ素基を有する重合体とエポキシ樹脂を併用する方法が提案されている。このような方法は、硬化物の強度及び接着力を改善する効果はあるものの、硬化速度の点では未だ充分でなく、特に接着剤として使用する場合、出来るだけ短い時間で接着性が発現することが望まれていた。

【0006】そして、本出願人による特願平10-204041明細書では、ケイ素原子1つ当たり3つの加水分解性基が結合してなる加水分解性ケイ素基を有する重合体及びエポキシ樹脂を必須成分とする室温硬化性組成

物が出願されている。この方法において、ケイ素原子1つ当たり3つの加水分解性基が結合してなる加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体として、原料ポリオキシアルキレン重合体の末端に不飽和基を導入した重合体に対し、ヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランを反応させることにより得られた重合体を用いているが、ここに用いられているヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランは、シラン ( $\text{SiH}_4$ ) への不均化により、安全上の問題から、移送、保管等、取り扱い技術上大きな困難を有していた。

【0007】また、この方法においては、加水分解性ケイ素基の加水分解及び架橋反応が速やかに進行することによって、樹脂の硬化速度が速くなる反面、使用可能時間、いわゆるオープンタイムが短すぎ、使用しにくいという欠点を有していた。硬化速度の調整は、一般的には硬化反応の触媒作用を有する各種金属カルボン酸塩や、塩基性及び酸性化合物などの種類や量の選択によってある程度可能であることは知られているが、末端の反応性に影響を受けない程自由に調整することは不可能であった。また、工業的にも様々な硬化速度へ対応可能であることが求められており、硬化性について自由に制御可能な技術が求められていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上記問題に鑑み、本発明の目的は、工業的に容易に取り扱い可能なシラン化合物を原料として得られる加水分解性ケイ素基を有する重合体を用い、低粘度で取り扱い性に優れ、かつ、硬化後の硬化物の機械強度及び被着体との接着性に優れ、その上、硬化速度が広い範囲で調整可能な硬化性組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、下記式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(A)、及び、水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に不飽和基を導入した後、該不飽和基と式(3)で表されるケイ素化合物のメルカプト基を反応させることにより得られる、下記式(2)で表される加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(B)、及び、エポキシ樹脂(C)を必須成分とする室温硬化性組成物(D)を提供するものである。

【0010】 $-\text{SiX}_2\text{R}^1 \cdots (1)$

(式(1)中、 $\text{R}^1$ は炭素数1~20の置換または非置換の1価の有機基、Xは水酸基または加水分解性基、ただし、2個のXは同じでも異なってもよい。)

$-\text{SiX}_3 \cdots (2)$

(式(2)中、Xは前記に同じ。3個のXは同じでも異なってもよい。)

$\text{HS}-\text{R}^2-\text{SiX}_3 \cdots (3)$

(式(3)中、Xは前記に同じ。3個のXは同じでも異

なってもよい。 $\text{R}^2$ は炭素数1~17の2価炭化水素基。)

【0011】

【発明の実施の形態】(ポリオキシアルキレン重合体)本発明において使用される上記式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(A)及び上記式(2)で表される加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(B)は、以下に述べるように、官能基を有するポリオキシアルキレン重合体を原料とし、その官能基の一部又は全部に有機基を介して加水分解性シリル基を導入して製造されることが好ましく、例えば、特開平3-47825号公報、特開平3-72527号公報、特開平3-79627号公報に記載されているものが挙げられる。

(原料ポリオキシアルキレン重合体)本発明において使用されるポリオキシアルキレン重合体(A)及び(B)の原料ポリオキシアルキレン重合体としては、触媒の存在下かつ開始剤の存在下、環状エーテル等を反応させて製造される水酸基末端のものが好ましい。またこの原料ポリオキシアルキレン重合体は、直鎖上であっても分枝状であってもよく、あるいは、これらの混合物で有っても良い。

【0012】開始剤としては1つ以上の水酸基を有するヒドロキシ化合物等が使用できる。環状エーテルとしてはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ヘキシレンオキシド、テトラヒドロフラン等が挙げられる。触媒としては、カリウム系化合物やセシウム系化合物等のアルカリ金属触媒、複合金属シアン化物錯体触媒、金属ポルフィリン触媒などが挙げられる。

【0013】官能基数としては2~8の原料ポリオキシアルキレン重合体为好ましく、官能基数が2または3のものを原料とした場合、硬化物特性として柔軟性を大きく、優れた接着強度を発揮するポリオキシアルキレン重合体(A)及び(B)が得られることから、特に好ましい。原料ポリオキシアルキレン重合体としては、高分子量のものが好ましく、さらに、重量平均分子量(Mw)および数平均分子量(Mn)の比Mw/Mnが小さい、分子量分布の狭いものが好ましい。

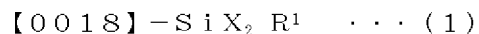
【0014】同じ数平均分子量(Mn)で異なるMw/Mnの原料ポリオキシアルキレン重合体で比較した場合、Mw/Mnが小さいものほど、重合体の粘度が低くなり作業性に優れるという特徴を有する。また、重合体の粘度をある一定のレベルに調整しようとした場合、Mw/Mnの小さいものほど、低分子量の重合体の含有量が少なくなる。これにより、これを原料として得られる加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体は、Mw/Mnの大きいものを原料とした場合に比べ、硬化時の深部硬化性が良くなるなど硬化特性に優れ、また、硬化して得られた硬化物は、弾性率が同じものでも硬化物の伸びが大きく高強度となる。

【0015】高分子量の原料ポリオキシアルキレン重合体は、複合金属シアン化物錯体触媒を用いる方法や、アルカリ触媒などを用いて製造した比較的低分子量のポリオキシアルキレン重合体を塩化メチレンなどの多ハロゲン化合物を反応させることにより多量化して高分子量化する方法等により、得ることが出来る。また、 $M_w/M_n$ の小さい原料ポリオキシアルキレン重合体は、複合金属シアン化物錯体を触媒として得られるものが好ましい。複合金属シアン化物錯体としては亜鉛ヘキサシアノコバルテートを主成分とする錯体が好ましく、なかでもエーテルおよび／またはアルコール錯体が好ましい。その組成は本質的に特公昭46-27250号公報に記載されているものが使用できる。この場合、エーテルとしてはエチレングリコールジメチルエーテル（グリム）、ジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグリム）等が好ましく、錯体の製造時の取り扱いの点からグリムが特に好ましい。アルコールとしてはモブタノールが好ましい。

【0016】具体的には、原料ポリオキシアルキレン重合体の分子量としては、数平均分子量（ $M_n$ ）で6,000～50,000のものが好ましく、8,000～20,000のものが特に好ましい。また、原料ポリオキシアルキレン重合体の $M_w/M_n$ としては、1.7以下が好ましく、1.6以下がさらに好ましく、1.5以下が特に好ましい。

【0017】原料ポリオキシアルキレン重合体としては、具体的にはポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシヘキシレン、ポリオキシテトラメチレンおよび2種以上の環状エーテルの共重合物が挙げられる。特に好ましい原料ポリオキシアルキレン重合体は2～6個のポリオキシプロピレンポリオールであり、特にポリオキシプロピレンジオールとポリオキシプロピレントリオールである。また、下記（イ）や（二）の方法に用いる場合、アリル末端ポリオキシプロピレンモノオールなどの不飽和基のポリオキシアルキレン重合体も使用できる。

（ポリオキシアルキレン重合体（A））ポリオキシアルキレン重合体（A）は、分子鎖の末端または側鎖に下記式（1）で表される加水分解性ケイ素基を有する。

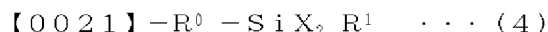


（式（1）中、 $R^1$  は炭素数1～20の置換または非置換の1価の有機基、Xは水酸基または加水分解性基、ただし、2個のXは同じでも異なってもよい。）

式（1）中 $R^1$  は炭素数1～20の置換または非置換の1価の有機基であり、炭素数8以下のアルキル基、フェニル基またはフルオロアルキル基が好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基等があげられ、メチル基が特に好ましい。 $R^1$  が複数個存在するときはそれらの $R^1$  は同じでも異なってもよい。

【0019】Xにおける加水分解性基としては、たとえばハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アルケニルオキシ基、カルバモイル基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトキシメート基などが挙げられる。これらのうち炭素原子を有する加水分解性基の炭素数は6以下が好ましく、4以下が特に好ましい。これらのうち、加水分解性が穏やかで取り扱いやすいという観点から、アルコキシ基が特に好ましい。アルコキシ基としては特にメトキシ基、エトキシ基が好ましく、メトキシ基が最も好ましい。

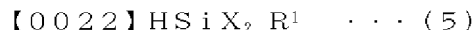
【0020】すなわち、下記式（1）で表される加水分解性ケイ素基としては、アルキルジアルコキシシリル基を有する構造であることが特に好ましく、メチルジメトキシシリル基が最も好ましい。式（1）で表される加水分解性ケイ素基は、通常有機基を介して、原料ポリオキシアルキレン重合体に導入される。すなわち、ポリオキシアルキレン重合体（A）は式（4）で表される基を有することが好ましい。



（式（4）中、 $R^0$  は2価の有機基、 $R^1$ 、Xは上記に同じ。）

原料ポリオキシアルキレン重合体へ加水分解性ケイ素基を導入する方法は特に限定されないが、たとえば以下の（イ）～（二）の方法で導入できる。

（イ）水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に、不飽和基を導入した後、式（5）で表されるヒドロシリル化合物を反応させる方法。



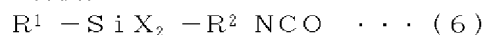
（式（5）中、 $R^1$ 、Xは前記に同じ。）

不飽和基を導入する方法としては、不飽和基および官能基を有する化合物を、水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端水酸基に反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合またはカーボネート結合などにより結合させる方法が挙げられる。ここでいう不飽和基としては、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}'-(\text{R}' \text{ は炭素数} 1 \sim 18 \text{ の} 2 \text{ 価の炭化水素基})$ が好ましい。 $\text{R}'$  は炭素数1～5の炭化水素基であることが好ましい。不飽和基としてはアリル基が特に好ましい。また不飽和基および官能基を有する化合物としてはアリルクロリドが特に好ましく、これを用いることにより、水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の水酸基をアリルオキシ基とすることが出来る。アルキレンオキシドを重合する際に、アリルグリシジルエーテルなどの不飽和基含有エポキシ化合物を添加して共重合させることにより原料ポリオキシアルキレン重合体の側鎖に不飽和基を導入する方法も使用できる。

【0023】また、ヒドロシリル化合物を反応させる際には、白金系触媒、ロジウム系触媒、コバルト系触媒、パラジウム系触媒、ニッケル系触媒などの触媒を使用できる。塩化白金酸、白金金属、塩化白金、白金オレフィ

ン錯体などの白金系触媒が好ましい。また、ヒドロシリル化合物を反応させる反応は、30～150℃、好ましくは60～120℃の温度で数時間行うことが好ましい。

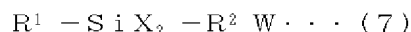
【0024】(ロ) 水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に式(6)で表される化合物を反応させる方法。



(式(6)中、 $R^1$ 、 $X$ は前記に同じ。 $R^2$ は炭素数1～17の2価炭化水素基。)

上記反応の際には、公知のウレタン化触媒を用いてもよい。また上記反応は20～200℃、好ましくは50～150℃の温度で数時間行うことが好ましい。

【0025】(ハ) 水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端にトリレンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物を反応させてイソシアネート基末端とした後、該イソシアネート基に式(7)で表されるケイ素化合物のW基を反応させる方法

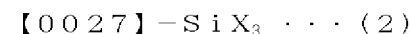


(式(7)中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $X$ は前記に同じ。 $W$ は水酸基、カルボキシル基、メルカプト基およびアミノ基(1級または2級)から選ばれる活性水素含有基。)

(二) 水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に不飽和基を導入した後、その不飽和基と、 $W$ がメルカプト基である式(7)で表されるケイ素化合物のメルカプト基を反応させる方法。

【0026】不飽和基を導入する方法及び不飽和基は(イ)において説明したものと同様である。 $W$ がメルカプト基である式(7)で表されるケイ素化合物としては、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシランなどが挙げられる。上記反応の際には、ラジカル発生剤などの重合開始剤を用いてもよく、場合によっては重合開始剤を用いることなく放射線や熱によって反応させてもよい。重合開始剤としては、たとえばパーオキシド系、アゾ系、またはレドックス系の重合開始剤や金属化合物触媒などが挙げられる。重合開始剤としては具体的には、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、 $t$ -アルキルパーオキシエステル、アセチルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネートなどが挙げられる。また上記反応は20～200℃、好ましくは50～150℃で数時間～数十時間行うことが好ましい。

(ポリオキシアルキレン重合体(B)) ポリオキシアルキレン重合体(B)は、分子鎖の末端または側鎖に下記式(2)で表される加水分解性ケイ素基を有する。

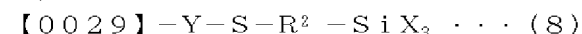


(式(2)中、 $X$ は前記に同じ。3個の $X$ は同じでも異なってもよい。)

上記式(2)で表される加水分解性ケイ素基を有する重

合体は、反応性の高いことから、硬化時の硬化速度が非常に速いという特性を有する。式(2)中の $X$ における加水分解性基としては、前記に同じく、たとえばハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アルケニルオキシ基、カルバモイル基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトキシメート基、ヒドリド基などが挙げられ、これらうちアルコキシ基が好ましく、具体的にはメトキシ基、エトキシ基が好ましく、メトキシ基が最も好ましい。

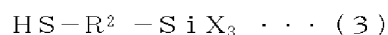
【0028】すなわち、下記式(2)で表される加水分解性ケイ素基としては、トリアルコキシシリル基を有する構造であることが特に好ましい。トリメトキシシリル基が最も好ましい。重合体(B)は重合体(A)と同様に、式(2)で表される加水分解性ケイ素基が、有機基を介して、原料ポリオキシアルキレン重合体に導入されることが好ましい。すなわちポリオキシアルキレン重合体(B)は式(8)で表される基を有することが好ましい。



(式(8)中、 $X$ は前記に同じ。3個の $X$ は同じでも異なってもよい。 $Y$ は1～17の2価炭化水素基。 $R^2$ は炭素数1～17の2価炭化水素基。)

$Y$ としては炭素数1～5の炭化水素基が好ましく、トリメチレン基が特に好ましい。 $R^2$ としては炭素数1～5の炭化水素基が好ましく、トリメチレン基が特に好ましい。

【0030】ポリオキシアルキレン重合体(B)は、水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に不飽和基を導入した後、該不飽和基と式(3)で表されるケイ素化合物のメルカプト基を反応させることにより得られる。



(式(3)中、 $X$ は前記に同じ。3個の $X$ は同じでも異なってもよい。 $R^2$ は炭素数1～17の2価炭化水素基。)

導入法の詳細については、前記ポリオキシアルキレン重合体(A)の加水分解性ケイ素基を導入する方法(二)において説明したのと同様である。不飽和基としては前述のとおり $CH_2 = CH - R'$  ( $R'$ は前記に同じ)が好ましい。

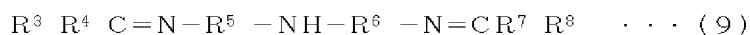
【0031】式(3)で表されるケイ素化合物としては、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。上記方法にて得られるポリオキシアルキレン重合体は、硬化速度の大きいという特性を有し、かつ低粘度で作業性に優れるという特徴を有する。また、原料の入手も容易で、工業的にも有用である。

(エポキシ樹脂(C)) 本発明に使用するエポキシ樹脂(C)としては、従来公知のものを広く使用でき、具体的にはビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールA

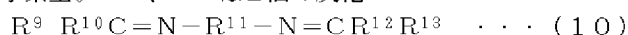
のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂などの難燃型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールFノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールA/アロピレンオキシド付加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、4-グリシジルオキシ安息香酸グリシジル、フタル酸ジグリシジル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルなどのジグリシジルエステル系エポキシ樹脂、m-アミノフェノール系エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン系エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジリアミン型エポキシ樹脂、イソシアヌレート型エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、各種脂環式エポキシ樹脂、N、N-ジグリシジリアニリン、N、N-ジグリシジルー-オートルイジン、トリグリシジリアニリン、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンなどの多価アルコールのグリシジルエーテル、ヒダントイン型エポキシ樹脂、レゾルシン型エポキシ樹脂、石油樹脂などの不飽和重合体のエポキシ化物等があげられるが、これらに限定されない。これらのうち、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、及びフタル酸ジグリシジルエステル系のエポキシ樹脂が特に好ましい。

【0032】エポキシ樹脂(C)としては、分子中にエポキシ基を2個以上含有するものが、硬化に際し反応性が高く、また硬化物が3次元網目構造を造り易い等の点から、特に好ましい。

(エポキシ硬化剤(E)) 本発明の室温硬化性組成物



(式中、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  は水素原子、ハロゲン原子または1価の炭化水素基。 $R^5$ 、 $R^6$  は2価の炭化



(式中、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$  は水素原子、ハロゲン原子または1価の炭化水素基。 $R^{11}$  は2価の炭化水素基。)

これらの化合物は、水分と反応してはじめてアミンを生成することから、潜伏性硬化剤として使用でき、特に一成分型の配合等において使用した場合、他のエポキシ硬化剤に比較して、貯蔵安定性が優れるという特徴を有する。

【0034】代表的な例としては、ジエチレントリアミン等のポリアミンとメチルエチルケトン等のカルボニル化合物の脱水反応で得られる化合物等があげられるが、これに限定されない。また、上記式(9)で示されるケチミン類のアミノ基をスチレンオキシド、ブチルグリシジルエーテル、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリエト

(D)は、さらに、エポキシ硬化剤(E)を含有することが好ましい。エポキシ硬化剤(E)としては、従来公知のものを広く使用でき、具体的にはジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペラジン、m-キシリレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、2, 4, 6-トリリス(ジメチルアミノメチル)フェノール等のアミン類またはそれらの塩類、アルジミン類、エナミン類、ポリアミド樹脂、イミダゾール類、ジシアンジアミド類、三フッ化ホウ素錯化合物類、無水フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、ドデシル無水コハク酸、無水ピロメリット酸、無水クロレン酸等の無水カルボン酸類、フェノキシ樹脂、カルボン酸類、アルコール類等、エポキシ基と反応しうる基を平均して分子内に少なくとも1個有するポリアルキレンオキシド系重合体(末端アミノ化ポリオキシプロピレングリコール、末端カルボキシル化ポリオキシプロピレングリコール等)、末端が水酸基、カルボキシル基、アミノ基等で修飾されたポリブタジエン、水添ポリブタジエン、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリル系重合体等の液状末端官能基含有重合体等があげられるが、これらに限定されない。これらのうち、2, 4, 6-トリリス(ジメチルアミノメチル)フェノールが最も好ましい。

【0033】また、下記式(9)または(10)で示されるようなケチミン類やシラザン類のような化合物も使用できる。

キシシラン等のエポキシ基含有化合物や、フェニルイソシアネート等のモノイソシアネート化合物と反応させた化合物も使用できる。

(加水分解性ケイ素基および加水分解性ケイ素基以外の反応性官能基を併有する化合物(F)) 本発明の室温硬化性組成物(D)は、さらに、加水分解性ケイ素基および加水分解性ケイ素基以外の反応性官能基を併有する化合物(F)を含有してもよい。化合物(F)は、1分子中に少なくとも2種類の反応性の異なる官能基を有する化合物であり、かつ、加水分解性シリル基を必須とするものであり、通常シランカップリング剤あるいは密着性付与剤として知られている化合物を意味する。化合物

(F)としては、例えば「カップリング剤の最適選定および使用技術、評価法(技術情報協会)」等にも記載されているような、従来公知の化合物が使用できる。室温硬化性組成物(D)が化合物(F)を含有した場合、被

着体との接着力がさらに向上することから好ましい。

【0035】化合物(F)における加水分解性ケイ素基としては、式(1)及び式(2)で表される加水分解性ケイ素基が好ましい。化合物(F)における加水分解性ケイ素基以外の反応性官能基としてはエポキシ基、アミノ基、メルカプト基、(メタ)アクリロキシ基、カルボキシ基などが好ましい。

【0036】化合物(F)としては、エポキシ基含有シラン類、アミノ基含有シラン類、メルカプト基含有シラン類、(メタ)アクリロキシ基含有シラン類、及びカルボキシ基含有シラン類等が挙げられる。エポキシ基含有シラン類としては、具体的には3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-(N,N-ジグリシジル)アミノプロピルトリメトキシシラン、N-グリシジル-N,N-ビス[3-(メチルジメトキシシリル)プロピル]アミン、N-グリシジル-N,N-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アミン等が挙げられる。

【0037】アミノ基含有シラン類としては、具体的には3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N,N-ビス[3-(メチルジメトキシシリル)プロピル]アミン、N,N-ビス[3-(メチルジメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン、N,N-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン、N-[(3-トリメトキシシリル)プロピル]ジエチレントリアミン $[H_2N(C_2H_4NH)_2C_3H_6Si(OCH_3)_3]$ 、N-[(3-トリメトキシシリル)プロピル]トリエチレンテトラミン $[H_2N(C_2H_4NH)_3C_3H_6Si(OCH_3)_3]$ 、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-(N-ビニルベンジル-2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アニリノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0038】メルカプト基含有シラン類としては、具体的には3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等があげられる。

(メタ)アクリロイルオキシ基含有シラン類としては、具体的には3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

【0039】カルボキシ基含有シラン類としては、具体的には2-カルボキシエチルトリエトキシシラン、2-カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、N-(N-カルボキシメチル-2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。また、これらの化合物を2種以上反応させて得られる反応物を用いてもよい。反応物の例としてはアミノ基含有シラン類とエポキシ基含有シラン類との反応物、エポキシ基含有シラン類とメルカプト基含有シラン類の反応物、メルカプト基含有シラン類どうしの反応物、アミノ基含有シラン類と(メタ)アクリロイルオキシ基含有シラン類との反応物等が挙げられる。これらの反応物は上記化合物を混合し室温~150℃の温度範囲で1~8時間攪拌することによって容易に得られる。

【0040】化合物(F)は単独で使用してもよく、2種類以上併用してもよい。

(室温硬化性組成物(D))本発明の室温硬化性組成物(D)における、ポリオキシアルキレン重合体(A)及び(B)の割合は、用途や必要とする特性などに応じて任意に選択することができる。

【0041】ポリオキシアルキレン重合体(A)と(B)の割合は任意であるが、重量比で(A):(B)=5~95:95~5が好ましく、さらに(A):(B)=20~80:80~20が好ましく、(A):(B)=30~70:70~30が最も好ましい。すなわち、ポリオキシアルキレン重合体(A)と(B)の割合を任意に調整することで、硬化性の調整が広い範囲で可能となる。具体的には、ポリオキシアルキレン重合体(B)の割合を大きくする程硬化性を速くすることが出来、ポリオキシアルキレン重合体(B)の割合を少なくしていくことで、従来同等の硬化性に近いものまで、任意の硬化性を有する組成物を得ることが出来る。ポリオキシアルキレン重合体(B)の割合の大きいものを接着剤やシーリング材等として使用した場合、硬化性の速いことから、施工後の接着性の強度の発現が速いという効果が得られ、特に、接着性が発現するまでの間、被着体を動かないように固定していなければならないような使用方法や、短時間で接着したい場合、また、低温下での硬化を速くしたい場合などにおいて有用である。一方で、硬化物の伸び特性については、ポリオキシアルキレン重合体(A)の割合の大きいものほど優れることから、用途や必要とする特性に応じてポリオキシアルキレン重合体(A)及び(B)の割合を任意に変えることで、その時々最適な組成物を得ることが肝要である。

【0042】また、本発明の室温硬化性組成物(D)における、ポリオキシアルキレン重合体(A)及び(B)に対するエポキシ樹脂(C)の割合は、任意に選択することができるが、ポリオキシアルキレン重合体(A)及び(B)の合計100重量部に対して、1~300重量部が好ましく、1~100重量部が特に好ましい。エポ



キシ樹脂(C)がこれより少ない場合には、硬化後の硬化物の強度が不十分となり、またこれよりも多い場合には伸度が不十分となり、好ましくない。

【0043】さらに、本発明の室温硬化性組成物(D)における、ポリオキシアルキレン重合体(A)及び(B)に対する化合物(F)の割合は任意に選択することができるが、ポリオキシアルキレン重合体(A)及び(B)の合計100部に対して、0~30重量部が好ましく、0.1~10重量部が特に好ましい。化合物(F)を上記範囲を超えて添加した場合、組成物の取り扱い性などの物性バランスが損なわれたり、また、組成物のコストが高くなることなどから、好ましくない。

【0044】本発明の室温硬化性組成物(D)は、必須ではないが、以下に示すような添加剤を含んでいても、含んでいなくても良い。以下、添加剤について説明する。

(充填剤) 充填剤としては公知の充填剤が使用できる。充填剤の使用量はポリオキシアルキレン重合体(A)及び(B)の合計100重量部に対して0.001~1000重量部、特に50~250重量部が好ましい。充填剤の具体例としては以下のものが挙げられる。これらの充填剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0045】平均粒径1~20 $\mu$ mの重質炭酸カルシウム、沈降法により製造した平均粒径1~3 $\mu$ mの軽質炭酸カルシウム、表面を脂肪酸や樹脂酸系有機物で表面処理した膠質炭酸カルシウム、軽微性炭酸カルシウム等の炭酸カルシウム類、フュームシリカ、沈降性シリカ、表面シリコーン処理シリカ微粉体、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラック、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ペントナイト、有機ペントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華、樹脂ビーズ、木粉、パルプ、木綿チップ、マイカ、くるみ穀粉、もみ穀粉、グラファイト、アルミニウム微粉末、フリント粉末等の粉体状充填剤。石綿、ガラス繊維、ガラスフィラメント、炭素繊維、ケブラー繊維、ポリエチレンファイバー等の繊維状充填剤。

【0046】また、無機質あるいは有機質の公知の中空体が使用できる。中空体は、比重が低いことから、組成物及びその硬化物を軽量化、及び、組成物の糸引き性が改善されるなど、作業性が向上する。無機質の中空体としては、ケイ酸系中空体及び非ケイ酸系中空体が例示でき、ケイ酸系中空体としては、シラスバルーン、パーライト、ガラスバルーン、シリカバルーン、フライアッシュバルーンが、非ケイ酸系中空体としてはアルミナバルーン、ジルコニアバルーン、カーボンバルーン等が例示でき、シラスバルーン及びガラスバルーンが特に好ましく、ガラスバルーンが最も好ましい。

【0047】ガラスバルーンの平均粒径、平均粒子密度等には特に限定は無いが、通常平均粒子径10~500

$\mu$ m程度、好ましくは30~100 $\mu$ m程度、平均粒子密度0.1~0.6g/cc程度、好ましくは0.15~0.3g/cc程度、嵩密度0.05~0.5g/cc程度、好ましくは0.07~0.3g/cc程度、耐圧強度10~1000kg/cm<sup>2</sup>程度、好ましくは15~300kg/cm<sup>2</sup>程度、嵩容量90%以上のものが一般的である。ガラスバルーンの形状等にも特に限定はないが、真球に近いものほど組成物の粘度が低くなることから好ましい。

【0048】また、有機質の中空体としては、熱硬化性樹脂の中空体と熱可塑性樹脂の中空体が例示でき、熱硬化性樹脂の中空体としてはフェノールバルーン、エポキシバルーン、尿素バルーンが、熱可塑性樹脂の中空体としては、サランバルーン、ポリスチレンバルーン、ポリメタクリレートバルーン、ポリビニルアルコールバルーン、スチレン-アクリル系バルーンが例示できる。また、熱可塑性樹脂の中空体の表面を熱硬化性樹脂でコーティングしたものや、架橋した熱可塑性樹脂の中空体も使用できる。粒子としては、いわゆる中空体の他に、空隙を有する多孔質の中空粒子があげられ、あらかじめ発泡したものでもよく、また、発泡剤を含むものを配合後に発泡させても良い。

【0049】有機質の中空体を用いた場合、組成物及びその硬化物を軽量化する効果の他、硬化後の硬化物の引張特性において低モジュラスで伸びに優れるという特徴を有する硬化性組成物を得ることが出来る。また、有機質中空体の表面を不活性無機粉体でコーティングしたハイブリッド型の中空体もあげられ、具体的には、ポリアクリロニトリルを主成分とする中空体の表面を炭酸カルシウム、タルク、酸化チタンなどの粉体でコーティングしたものが、他の充填剤とのなじみの良いことから好ましい。

【0050】無機質の中空体の具体例としては、例えば、シラスバルーンとしてはウインライト(イヂチ化成)等が、ガラスバルーンとしてはスコッチライト グラスバブルズ(3M)、CEL-STAR(東海工業)、Q-CEL(パシフィックケミカル)、MICRO BALLOON(EMERSON & CUMING)、CELAMIC GLASS MODULES(PITTSBURGH CORNING CORP.)等が、フライアッシュバルーンとしてはCEROSPHERES(PFA MARKETING LTD.)、FILLITE(FILLITE U.S.A. INC.)等が、アルミナバルーンとしてはBW(昭和電工)、ジルコニアバルーンとしてはHOLLOW ZIRCONIUM SPHERES(ZIRCOA)等が、カーボンバルーンとしてはクレカスフェア(呉羽化学)、カーボスフェア(GENERAL TECHNOLOGIES CORP.)等があげられる。

【0051】有機質の中空体の具体例としては、例え

ば、フェノールバルーンとしてはPHENOLIC MICROBALLOONS (UCC) 等が、エポキシバルーンとしてはECCOSPHERES EP (EMERSON & CUMING) 等が、尿素バルーンとしてはECCOSPHERES VF-0 (EMERSON & CUMING) 等が、サランバルーンとしてはSARAN MICROSPHERES (DOWCHEMICAL COMPANY)、エクспанセル (日本ファイライト)、マツモトマイクロスフェア (松本油脂製薬) 等が、ポリスチレンバルーンとしてはDYLITE EXPANDABLE POLYSTYRENE (ARCO POLYMERS INC.)、EXPANDABLE POLYSTYRENE BEADS (BASF WYANDOTE CORP.) 等が、架橋型スチレン-アクリル酸バルーンとしてはSX863 (P) (日本合成ゴム) 等があげられる。

【0052】また、有機質中空体の表面を不活性無機粉体でコーティングしたハイブリッド型の中空体としては、マツモトマイクロスフェア-MFLシリーズ (松本油脂製薬) 等が例示できる。中空体の使用量は、ポリオキシアリキレン重合体 (A) 及び (B) の合計100重量部に対して0.01~100重量部、好ましくは0.1~50重量部、さらに好ましくは0.3~40重量部が好ましい。

【0053】中空体、特にガラスバルーンのような比較的脆い材質の中空体の混合にあたっては、混合時の剪断力によって中空体が壊れないよう注意することが必要である点を除けば、通常の充填剤と同様にして扱うことができる。

(可塑剤) 可塑剤としては公知の可塑剤が使用できる。可塑剤の使用量はポリオキシアリキレン重合体 (A) 及び (B) の合計100重量部に対して0.001~1000重量部が好ましい。可塑剤の具体例としては以下のものが挙げられる。

【0054】フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ブチルペンジル、フタル酸ジイソノニル等のフタル酸エステル類。アジピン酸ジオクチル、コハク酸ビス(2-メチルノニル)、セバシン酸ジブチル、オレイン酸ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル。ペンタエリスリトールエステルなどのアルコールエステル類。

【0055】リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジル等のリン酸エステル類。エポキシ化大豆油、4,5-エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシステアリン酸ペンジル等のエポキシ可塑剤。塩素化パラフィン。2塩基酸と2価アルコールとを反応させてなるポリエステル類などのポリエステル系可塑剤。

【0056】ポリオキシアリキレン、ポリエステル、ポリ- $\alpha$ -メチルスチレン、ポリスチレン、ポリブタジエン、アルキド樹脂、ポリクロロブレン、ポリイソプレ

ン、ポリブテン、水添ポリブテン、エポキシ化ポリブタジエン及びブタジエン-アクリロニトリル共重合体等の高分子可塑剤。これらのうち、ポリオキシアリキレン重合体 (A) 及び (B) との相溶性の観点から、ポリオキシアリキレンが好ましい。このようなポリオキシアリキレンとしては、分子量4000以上のものが好ましく、また、複合シアン化物錯体等を使用して製造された $M_w/M_n$ が1.5以下のポリオキシアリキレンが、低分子量体が少なくかつ低粘度である点から好ましい。このようなポリオキシアリキレンとしては、水酸基含有ポリオキシアリキレンでも良く、その水酸基を他の有機基に変換して得られる重合体でも良い。具体的には末端水酸基をエーテル結合、エステル結合、ウレタン結合などの結合を介して、アルキル基、アルケニル基等の炭化水素基で封止した重合体に変換したものが特に好ましい。最も好ましくはエーテル結合を介してアリル基で封止した重合体である。

【0057】これらの可塑剤は用途や目的に応じて適宜選択することができる。汎用性の高いフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)の使用が最も一般的であるが、たとえば、高耐候を向上させたい場合は、分子量の大きい、いわゆる高分子可塑剤を使用し、また、接着剤用途の場合は、可塑剤は必ずしも必要ではなく、むしろ可塑剤を使用しない無可塑配合とすることで接着性を向上することができる。

【0058】これらの可塑剤は単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。

(溶剤) また本発明の組成物を硬化性組成物として用いる場合、粘度の調整、組成物の保存安定性向上を目的として、溶剤を添加することもでき、特に、主として接着剤用途等の可塑剤を使用しない無可塑配合において、粘度を調整する際に有用である。溶剤の使用量はポリオキシアリキレン重合体 (A) 及び (B) の合計100重量部に対して0.001~500重量部が好ましい。

【0059】溶剤としては脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、エステルアルコール類、ケトンアルコール類、エーテルアルコール類、ケトンエーテル類、ケトンエステル類、エステルエーテル類を使用できる。アルコール類は、本発明の組成物を長期に保存する場合、保存安定性が向上するので好ましい。アルコール類としては、炭素数1~10のアルキルアルコールが好ましく、メタノール、エタノール、イソプロパノール、イソペンチルアルコール、ヘキシルアルコール等が特に好ましい。

(硬化促進触媒) 本発明における硬化性組成物を硬化させる際には加水分解性基含有ケイ素基の硬化反応を促進する硬化促進触媒を使用してもよい。具体的な例としては下記の化合物が挙げられる。それらの1種または2種以上が使用される。硬化促進触媒はポリオキシアリキレ

ン重合体(A)及び(B)の合計100重量部に対して0.0001~10重量部使用することが好ましい。

【0060】具体的には、以下に示すスズ化合物が挙げられる。2-エチルヘキサノ酸スズ、ナフテン酸スズ、ステアリン酸スズ等の2価スズの各種化合物。ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズモノアセテート、ジブチルスズマレート等のジアルキルスズジカルボキシレートやジアルキルスズモノカルボキシレートのような有機スズカルボン酸塩、ジアルキルスズビスアセチルアセトナート、ジアルキルスズモノアセチルアセトナートモノアルコキシド等のスズキレート化合物、ジアルキルスズオキシドとエステル化合物の反応物、ジアルキルスズオキシドとアルコキシシラン化合物の反応物、ジアルキルスズジアルキルスルフィド等の4価スズ各種化合物。

【0061】尚、スズキレート化合物としては、ジブチルスズビスアセチルアセトナート、ジブチルスズビスエチルアセトアセテート、ジブチルスズモノアセチルアセトナートモノアルコキシド等が挙げられる。また、ジアルキルスズオキシドとエステル化合物の反応物としては、ジブチルスズオキシドとフタル酸ジオクチルやフタル酸ジイソノニル等のフタル酸エステルとを加熱混合して反応させ、液状にしたスズ化合物が挙げられる。この場合、エステル化合物としては、脂肪族、芳香族カルボン酸のエステル以外にも、テトラエチルシリケートやその部分加水分解縮合物等も使用できる。

【0062】また、これらのスズ化合物を低分子アルコキシシラン等と反応あるいは混合した化合物も好ましく、使用できる。また、スズ化合物以外にも使用できる硬化促進剤としては、次のものが挙げられる。アルキルチタン酸塩、有機ケイ素チタン酸塩、有機カルボン酸ビスマス塩、有機カルボン酸鉛塩等の金属塩。

【0063】リン酸、p-トルエンスルホン酸、フタル酸、リン酸ビス(2-エチルヘキシル)等の酸性化合物。ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、N,N-ジメチル-オクチルアミン等の脂肪族モノアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン等の脂肪族ポリアミン化合物、芳香族アミン化合物、アルカノールアミン、3-(2-アミノエチル)アミノ-プロピルトリメトキシシランや3-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノシランカップリング剤等のアミン化合物。

【0064】スズ化合物やビスマス化合物は、アミン化合物、特に1級アミン化合物と併用すると、硬化促進効果が向上するので併用が好ましい。また、上記の酸性化合物とアミン化合物等の塩基性化合物を組み合わせることによって、特に比較的高温領域においてより高い硬化促進効果を示す。硬化促進剤は1種または2種以上を組

み合わせて使用できる。

(貯蔵安定剤)また本発明の硬化性組成物の貯蔵安定性をさらに改良するために貯蔵安定剤を添加できる。貯蔵安定剤とは、少量の水の存在下でポリオキシアルキレン重合体(A)及び(B)の加水分解を抑制しうる化合物あるいは脱水効果が高い化合物をいう。

【0065】貯蔵安定剤の使用量は、ポリオキシアルキレン重合体(A)及び(B)の合計100重量部に対して0~30重量部が好ましい。鉍酸またはクロロシランのように加水分解により強い酸を発生するような化合物は1重量部以下でその効果を発揮する。具体的には以下の化合物があげられる。これらは単独で用いることも併用することもでき、硬化触媒が添加される以前から少なくとも同時に添加されることが好ましい。

【0066】メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、イソブチルアルコール、2-ブタノール、t-ブチルアルコール、n-アミルアルコール、イソアミルアルコール、1-ヘキサノール、オクチルアルコール、2-エチルヘキサノール、セロソルブ、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等のアルコール類。

【0067】アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸ブチルなどの1,3-ジケトンおよびアセト酢酸エステル化合物、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチルなどのマロン酸エステル化合物等。鉍酸としては塩酸、硫酸、硝酸等の鉍酸等。 $[Me_2CHO]_2P(=O)(OH)$ 、 $[Me_2CHO]P(=O)(OH)_2$ 、 $(EtO)_2P(=O)(OH)$ 、 $(EtO)P(=O)(OH)_2$ 、 $(MeO)_2P(=O)(OH)$ 、 $(MeO)P(=O)(OH)_2$ 、 $(BuO)_2P(=O)(OH)$ 、 $(BuO)P(=O)(OH)_2$ 、 $(PrO)_2P(=O)(OH)$ 、 $(PrO)P(=O)(OH)_2$ 等のリン酸アルキルエステル類。(なお、Meはメチル基、Etはエチル基、Prはプロピル基、Buはブチル基を表し、以下においても同様である。)

オルトギ酸トリメチル、オルトギ酸トリエチル、オルトギ酸トリプロピル、オルトギ酸トリブチル等のオルトギ酸アルキルエステル類。

【0068】オルト酢酸アルキルエステルとしては、オルト酢酸トリメチル、オルト酢酸トリエチル等のオルト酢酸アルキルエステル類。テトラメチルシリケート、テトラエチルシリケート、テトラプロピルシリケート、テトラブチルシリケートなどのテトラアルキルシリケート。テトラメチルシリケート及び/又はテトラエチルシリケートの部分加水分解縮合物。

【0069】メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシランなどのアルキルトリアルコキシシラン。ビニルトリメトキシシランなどのアルケニルトリアルコキ

シシラン。フェニルトリメトキシシシランなどのアリアルトリアルコキシシシラン。メチルトリクロロシシラン、メチルジクロロシシラン、ジメチルジクロロシシラン、トリメチルクロロシシラン、フェニルトリクロロシシラン、ジフェニルジクロロシシランなどのクロロシシラン類。

【0070】ヘキサメチルジシラザンなどのシラザン類。

$\text{CH}_2=\text{Si}(\text{ON}=\text{CMe}_2)_2$ 、 $\text{MeSi}(\text{NMe}_2)_3$ 、 $\text{MeSi}(\text{ONMe}_2)_3$ 、 $\text{MeSi}(\text{NMe}_2)(\text{C}(=\text{O})\text{Me})_3$ 、 $\text{MeSi}(\text{OCMe}=\text{CH}_2)_3$ 。

【0071】テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラオクチルオキシチタン等の加水分解性有機チタン化合物、およびそれらの縮合物、 $\text{Ti}(\text{OCHMe}_2)_2$  [ $\text{OCMe}=\text{CHCOMe}$ ] $_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OBU})_2$  [ $\text{OC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ ] $_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OH})_2$  [ $\text{OCHMeCOOH}$ ] $_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OCHMe}_2)_3$  [ $\text{OCOC}_{17}\text{H}_{35}$ ] $_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OCHMe}_2)_3$  [ $\text{OCOC}_{17}\text{H}_{35}$ ] $_3$ 、イソプロポキシチタンジメタクリレートモノイソステアレート、イソプロポキシチタントリス(4-アミノベンゾエート)、イソプロポキシチタントリス(ジオクチルホスフェート)等。

【0072】ゼオライト。ドデシルメルカプタン、トリーブチルメルカプタンなどのアルキルメルカプタン。γ-メルカプトプロピルトリメトキシシシランなどのメルカプトシシラン。2-メルカプトプロピオン酸、チオサリチル酸などのメルカプト基含有カルボン酸。

【0073】チオグリコール酸2-エチルヘキシルなどのメルカプト基含有エステル化合物。カプキュア3-800(ダイヤモンドシャムロックケミカルズ社製両末端メルカプト基含有ポリオキシアルキレン)のようなメルカプト基含有ポリマーやチオフェノール、チオ安息香酸等。

【0074】これらのうち、コスト、効果の点からビニルトリメトキシシシラン、テトラエトキシシシラン、テトラメチルシリケート及び/又はテトラエチルシリケートの部分加水分解縮合物が最も好ましい。

(チキソ性付与剤) また垂れ性の改善のためチキソ性付与剤を使用してもよい。このようなチキソ性付与剤としては水添ひまし油、脂肪酸アミド等が用いられる。

(老化防止剤) また、老化防止剤としては、ヒンダードアミン系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系、シアノアクリレート系、アクリレート系、ヒンダードフェノール系、リン系、硫黄系の各化合物等、一般に用いられている酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤が適宜用いられる。これらの老化防止剤は、併用しても良く、また、併用することが特に好ましい。特に、光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤から2種またはすべてを組み合わせて使用することにより、それぞれの特徴を生かして全体として効果を向上させる場合の

あることから、好ましい方法である。具体的には、3級または2級のヒンダードアミン系光安定剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ヒンダードフェノール系および/またはホスファイト系酸化防止剤を組み合わせることが特に効果的である。老化防止剤の使用量はそれぞれポリオキシアルキレン重合体(A)及び(B)の合計100重量部に対して0.1~10重量部の範囲であることが好ましい。0.1重量部未満では耐候性の改善の効果が少なく、5重量部を越えると、効果に大差が無く、経済的に不利である。

【0075】酸化防止剤としてはヒンダードフェノール系及び/又はホスファイト系抗酸化剤が好ましく、具体的には、以下のものが例示できる。ノクラック200、ノクラックM-17、ノクラックSP、ノクラックSP-N、ノクラックNS-5、ノクラックNS-6、ノクラックNS-30、ノクラック300、ノクラックNS-7、ノクラックDAH(以上いずれも大内新興化学工業製)、アデカスタブAO-30、アデカスタブAO-40、アデカスタブAO-50、アデカスタブAO-60、アデカスタブAO-616、アデカスタブAO-15、アデカスタブAO-18、アデカスタブ328、アデカスタブAO-37(以上いずれも旭電化工業株式会社製)、IRGANOX-245、IRGANOX-259、IRGANOX-565、IRGANOX-1010、IRGANOX-1035、IRGANOX-1076、IRGANOX-1081、IRGANOX-1098、IRGANOX-1222、IRGANOX-1330、IRGANOX-1425WL(以上いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製)。

【0076】光安定剤としては、2級及び/又は3級ヒンダードアミン系化合物が好ましく、具体的には、チヌビン622LD、チヌビン144、CHIMASSORB944LD、CHIMASSORB119FL(以上いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製)、アデカスタブLA-57、アデカスタブLA-62、アデカスタブLA-67、アデカスタブLA-63P、アデカスタブLA-68LD、アデカスタブLA-601(以上いずれも旭電化工業株式会社製)、サノールLS-770、サノールLS-765、サノールLS-292、サノールLS-2626、サノールLS-1114、サノールLS-744(以上いずれも三共(株)製)などが例示できる。

【0077】紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系化合物またはベンゾエート系化合物が好ましく、具体的には、チヌビンP、チヌビン234、チヌビン320、チヌビン326、チヌビン327、チヌビン329、チヌビン213、チヌビン120(以上いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製)が例示できる。

【0078】また、上記化合物の混合物であるチヌビン

B5353、チヌピンB75（以上いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製）なども使用できる。

（空気硬化性化合物、光硬化性化合物）ほこりの付着性や表面タックを長期にわたり改善する目的で、空気酸化硬化性化合物や光硬化性化合物を添加できる。これらの化合物は、単独で用いても良いが、併用することがより好ましい。その使用量はポリオキシアルキレン重合体（A）及び（B）の合計100重量部に対して0.001～50重量部が好ましい。

【0079】空気酸化硬化性化合物としては、空気中の酸素により反応を起こす不飽和基を分子内に含有する化合物が好ましい。具体的には、桐油、アマニ油、エノ油、大豆油、ひまわり油、麻実油などの乾性油、乾性油を變成して得られる各種アルキッド樹脂、乾性油と官能性ポリオキシアルキレンとの反応生成物、乾性油とイソシアネート化合物との反応生成物（ウレタン化油）、乾性油により變成されたアクリル系重合体、乾性油により變成されたエポキシ樹脂、乾性油により變成されたシリコン樹脂、また、ポリブタジエン、炭素数5～8のジエンの重合体や共重合体などのジエン系重合体、アリロキシ基含有グリコールと多価カルボン酸との重縮合により得られるアリロキシ基含有ポリエステル化合物（空乾性不飽和ポリエステル）、さらには該重合体や共重合体の各種変性物（マレイン化変性、ボイル油変性等）などが挙げられる。

【0080】光硬化性化合物としては、光の作用によってかなり短時間に分子構造が化学変化をおこし硬化などの物性的変化を生ずるものが使用できる。この種の化合物としてはモノマー、オリゴマー、樹脂またはそれらを含む組成物など多くのものが知られ、また市販されており、これら公知の化合物を任意に使用できる。これらのうち、トリメチロールプロパン等の多価アルコール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール等のヒドロキシ化合物とアクリル酸やメタクリル酸を反応させて得られる（メタ）アクリロイル基を含有する化合物等の多官能アクリレート類が最も汎用的に用いられる。

（モジュラス調整剤）また、硬化物の物性調整と表面のべとつき低減の目的で、分子内に1個のシラノール基を有する化合物、あるいは分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成しうる化合物を添加できる。これらの化合物の添加により、表面のべとつきを悪化させることなく、モジュラスを低減する効果が得られる。その使用量はポリオキシアルキレン重合体（A）及び（B）の合計100重量部に対して0～10重量部が好ましい。

【0081】分子内に1個のシラノール基を有する化合物としては、トリメチルシラノール、トリエチルシラノール、トリフェニルシラノールなどが挙げられる。分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成しうる化合物としては、脂肪族アルコール、芳香族アルコールな

どのトリメチルシリルエーテルが使用できる。具体的には、N-トリメチルシリルアセトアミド、ヘキサメチルジシラザン、メトキシトリメチルシラン、エトキシトリメチルシラン、イソプロピルオキシトリメチルシラン、ブトキシトリメチルシラン、ヘキシルオキシトリメチルシラン、2-エチルヘキシルオキシシラン、n-オクチルオキシシラン、2-クロロプロピルオキシトリメチルシラン、フェノキシトリメチルシラン、2-メチルフェノキシトリメチルシラン、2-クロロフェノキシトリメチルシラン、メトキシジメチルフェニルシラン、メトキシメチルジフェニルシラン、フェノキシジメチルフェニルシランなどが挙げられる。また、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価ヒドロキシ化合物の水酸基をトリメチルシリルエーテル化した化合物等も使用できる。

（その他）顔料として酸化鉄、酸化クロム、酸化チタン等の無機顔料およびフタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等の有機顔料を使用することができる。

【0082】また、用途に応じて、防カビ材、難燃剤等、公知の添加剤を使用することができる。本発明の室温硬化性組成物は、シーラント、防水材、接着剤、コーティング剤などに使用でき、特に硬化物自体の十分な凝集力と被着体への動的追従性が要求される用途に好適である。

#### 【0083】

【実施例】以下に本発明の実施例及び比較例を説明する。なお、部とは重量部を示す。製造例1-1～1-6において、水酸基価換算分子量とは、原料である水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の水酸基価から換算した分子量を示す。Mw/Mnはゲルパーミエーションクロマトグラフにより溶媒としてテトラヒドロフランを用いて測定した値である。検量線はスチレンの標準サンプルを用いて作成した。

（製造例1-1）グリセリンを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下、プロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価換算分子量17000、かつMw/Mn=1.3のポリオキシプロピレントリオールに、ナトリウムメトキシドのメタノール溶液を添加し、加熱減圧下メタノールを留去してポリプロピレンオキシドの末端水酸基をナトリウムアルコキシドに変換した。次に塩化アリルを反応させて、未反応の塩化アリルを除去し、精製して、末端にアリル基を有するポリプロピレンオキシドを得た。この反応物にに対し、ヒドロシリル化合物であるメチルジメトキシシリル基を有するポリプロピレンオキシド（P1）を

得た。

(製造例1-2) プロピレングリコールを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテート・グライム錯体触媒の存在下、プロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価換算分子量17000、かつ $M_w/M_n=1.3$ のポリオキシプロピレングリコールを用い、製造例1と同様の方法で末端にアシル基を有するポリプロピレンオキシドを得た。この反応物に対しヒドロシリル化合物であるメチルジメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端にメチルジメトキシシリル基を有するポリプロピレンオキシド(P2)を得た。

(製造例1-3) 水酸化カリウム触媒を用いて得られた水酸基価換算分子量3000のポリオキシプロピレングリコールに、ナトリウムメトキシドのメタノール溶液を添加し、加熱減圧下メタノールを留去して、末端水酸基をナトリウムアルコキシドに変換した。次にクロロプロモメタンと反応させて高分子量化を行った後、続いて塩化アシルを反応させて精製し、末端にアシルオキシ基を有するポリプロピレンオキシド( $M_w/M_n=2.0$ )を得た。これにヒドロシリル化合物であるメチルジメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端にメチルジメトキシシリル基を有する分子量9000のポリプロピレンオキシド(P3)を得た。

(製造例1-4) グリセリンを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテート・グライム錯体触媒の存在下、プロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価換算分子量17000、かつ $M_w/M_n=1.3$ のポリオキシプロピレントリオールを用い、製造例1と同様の方法で末端にアシル基を有するポリプロピレンオキシドを得た。この反応物に対し、シリル化合物である3-メルカプトプロピルトリメトキシシランを、重合開始剤である2, 2'-アゾビス-2-メチルプロピオニトリルを用いて反応させ、末端にトリメトキシシリル基を有するポリプロピレンオキシド(P4)を得た。

(製造例1-5) プロピレングリコールを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテート・グライム錯体触媒の存在下、プロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価換算分子量17000、かつ $M_w/M_n=1.3$ のポリオキシプロピレングリコールを用い、製造例1と同様の方法で末端にアシル基を有するポリプロピレンオキシドを得た。この反応物に対し、シリル化合物である3-メルカプトプロピルトリメトキシシランを、重合開始剤である2, 2'-アゾビス-2-メチルプロピオニトリルを用いて反応させ、末端にトリメトキシシリル基を有するポリプロピレンオキシド(P5)を得た。

(製造例1-6) グリセリンを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテート・グライム錯体触媒の存在下、プロピレンオキシドの重合を行い、水酸基価換算分子量10000、かつ $M_w/M_n=1.2$ のポリオキシプロピレントリオールを得た後、精製した。これに $\eta$ -イソシア

ネートプロピルトリメトキシシランを加え、ウレタン化反応を行い、末端にトリメトキシシリル基を有するポリプロピレンオキシド(P6)を得た。

(製造例2-1) 高分子可塑剤グリセリンを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテート・グライム錯体触媒の存在下、プロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価換算分子量17000、かつ $M_w/M_n=1.3$ のポリオキシプロピレントリオールを用い、製造例1と同様の方法で末端にアシル基を有するポリプロピレンオキシド(G1)を得た。

(製造例2-2) 高分子可塑剤グリセリンを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテート・グライム錯体触媒の存在下、プロピレンオキシドの重合を行い、水酸基価換算分子量10000、かつ $M_w/M_n=1.2$ のポリオキシプロピレントリオールを得た後、精製した。(G2)

(製造例3-1) 重合体硬化促進触媒  
ガラス製反応器中でトルエン150cm<sup>3</sup>にジブチルスズオキシド0.2モルを加え、2-エチルヘキサノール0.1モルを添加して、加熱攪拌下トルエンと共沸してくる水を除去しながら、理論量の水が留去し終わるまで反応させた。その後、アセチルアセトン0.1モルを加え、さらにトルエンと共沸してくる水を除去しながら、理論量の水が留去し終わるまで反応させた。微量の沈殿物を除去するために濾過を行い、さらにトルエンを減圧下で留去し、淡黄色のスズ化合物(J1)が得られた。

(製造例3-2) 重合体硬化促進触媒  
還流冷却管と攪拌機を取り付けたガラスの三口フラスコに、ジブチルスズオキシド1モルと2-エチルヘキサン酸エチル0.5モルを加え、窒素雰囲気下で攪拌しながら120℃で5時間加熱して、均一の淡黄色のスズ化合物(J2)を得た。

(製造例4-1) エポキシ硬化剤  
ガラス製反応器に、エピキュアH-1(油化シェルエポキシ社製エポキシ樹脂硬化剤)2モル及びKBM403(信越化学社製エポキシシラン)2.5モルを秤量し、窒素雰囲気下で攪拌しながら90℃で5時間加熱反応して、化合物(K1)を得た。

(製造例5-1) モジュラス調整剤  
滴下ロートと還流冷却管と攪拌機をつけたガラス製の反応容器に、トリメチロールプロパン1モルを入れ、さらに粉碎した水酸化ナトリウムを3.3モル添加した。攪拌下室温で滴下ロートからトリメチルクロロシラン3.0モルを1時間かけて滴下した。滴下終了後40℃に昇温して8時間攪拌した。反応が進むにつれて反応容器内に細かな塩化ナトリウムが析出してきた。核磁気共鳴スペクトルでトリメチルシリル基を分析することにより、反応がほぼ終了したことを確認した後、反応混合物を濾過し、濾液を塩化アンモニウム水溶液、イオン交換水の順で水層がpH試験紙で確認してほぼpH7なるまで充

分洗浄後、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄してから、有機層に無水硫酸ナトリウムを入れて乾燥した。無水硫酸ナトリウムを濾過によって除去し、減圧下で蒸留精製してトリメチロールプロパンのトリメチルシリルエーテル(L1)を得た。

(製造例5-2) モジュラス調整剤

滴下ロートと還流冷却管と攪拌機をつけたガラス製の反応容器に、2-エチルヘキシルアルコール1.5モルを入れ、室温でトリメチルクロロシラン0.5モルとヘキサメチルジシラザン0.5モルの混合物を攪拌下で2時間かけて滴下した。滴下終了後、40℃で5時間攪拌し、さらに0.2モルのメタノールを添加して室温で終夜放置した。翌日、副生した塩化アンモニウムを濾過で除去し、濾液を塩化アンモニウム水溶液で洗浄した後に、無水硫酸ナトリウムで乾燥、濾過してから、減圧下で蒸留精製して2-エチルヘキシルアルコールのトリメチルシリルエーテル(L2)を得た。

(試験例1) 製造例1-1～1-6で製造したポリプロ

ピレンオキシド(P1)～(P6)、及び、老化防止剤、チキソ性付与剤を混合分散したものに、予め加熱乾燥により水分を除去した充填剤及び顔料を添加して混合し、さらにエピコート828(油化シェルエポキシ社製のビスフェノールA型エポキシ樹脂)、エポキシ硬化剤、可塑剤及び貯蔵安定剤を添加して混合した。さらにシラン化合物、硬化触媒を添加して混合・脱泡した後、空気中の湿分の進入を遮ることのできるシーリング材用カートリッジに充填して、本発明の組成物D1～D8、及び、比較の組成物D9～D12を得た。尚、各原料の種類及び量は表1に示した通りである。

【0084】各組成物の取り扱い易さ(取り扱い性)を3段階評価した(特に取り扱い易い◎、取り扱い易い：○、取り扱い難い：×、※概して組成物の粘度が低いものほど取り扱い性が良い)。結果を表1-1に示す。

【0085】

【表1】

表1-1

組成物番号			真溶液								比較供				
			D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9	D10	D11	D12	
配合	ポリプロピレンオキシド	P1	56.3	37.5	18.8	37.5	37.5	37.5	37.5	25		75		50	
		P2													
		P3													
		P4	18.8	37.5	56.3	37.5	37.5	37.5	37.5	25	37.5		75	50	
		P5													
		P6									37.5				
	エポキシ樹脂 (C)		エポコート828 *1	25	25	25	25	25	25	25	50	25	25	25	
	エポキシ硬化剤 (E)		H-3 *2 X1	4	4	4	4		9	9	8	4	4	4	
	充填剤	ネオライトSP-T *3	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
		ホワイトンS3 *4	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		中豆は1 *5													
		中豆は2 *6						1							
中豆は3 *7								1							
中豆は4 *8								1							
顔料		KR380 *9	5	5	5	5	5	5		5	5	5	5	5	
可塑剤	ハイゾール *10	10	10	10	10		25			10	10	10	10	10	
	G1 G2							25							
チキソ性付与剤		ディスバロン#500 *11	3	3	3					3	3	3	3	3	
シラン化合物 (F)	アミノシラン1 *12					1			0.5						
	アミノシラン2 *13						1								
	アミノシラン3 *14							1							
	エポキシシラン *15								0.5	1	1	1	1	1	
界面安定剤	VTMS *16	2	2	2						2	2	2	2	2	
	TES *17				2	2	2	2							
老化防止剤	ノチカスナブLA32 *18						1		0.5						
	アデカスナブLA53P *19							1	0.5						
	チメジン327 *20	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	イルガノックス1010 *21	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
硬化触媒	AC *22					1									
	J1						1								
	J2							1							
	J3 *23	1	1	1					1	1	1	1	1	1	
	DBTDL *24								0.2						
試験結果		取り扱い性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	

- \*1 ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (油化シェルエポキシ)  
 \*2 エピキュアH-3 (油化シェルエポキシ)  
 \*3 脂肪族炭酸カルシウム (竹原化学工業 (株))  
 \*4 高純度炭酸カルシウム (白石カルシウム工業 (株))  
 \*5 CEC-STAR SX-39 (東亜工業)  
 \*6 ユーカーフェノリックマイクロバールズ 8J0-0930 (ユニオンターバイド)  
 \*7 マンゼトマイクロソフエアー-MPL-100CA (松本油脂製薬)  
 \*8 マンゼトマイクロソフエアー-MPL-800CA (松本油脂製薬)  
 \*9 酸化チタン (石原産業)  
 \*10 炭化水素系溶剤 (日本石油化学)  
 \*11 増粘剤アミド (朝本化成)  
 \*12 3-アミノプロピルトリメトキシシラン  
 \*13 N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン  
 \*14 N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン  
 \*15 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン  
 \*16 ビニルトリメトキシシラン  
 \*17 テトラエトキシシラン  
 \*18 ヒンダードアミン系光安定剤 (旭電化工業株式会社)  
 \*19 ヒンダードアミン系光安定剤 (旭電化工業株式会社)  
 \*20 ベンゾトリアゾール系光安定剤 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社)  
 \*21 ヒンダードフェノール系酸化防止剤 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社)  
 \*22 ジブチルスズビスアセチルアセトナート  
 \*23 ジブチルスズオキシドと酢酸との反応物  
 \*24 ジブチルスズテトラウレート

【0086】得られた組成物のうち、取り扱い性の良かった組成物(11点)について、以下の試験を行った。結果を表1-2に示す。

(タックフリー試験) JIS A5758に準拠してタックフリー試験を行った。各組成物をカートリッジから押し出し、速やかにガラス板上に厚さ約3mmにヘラを用いて平らにならし、標準状態に置いた。エタノールで清浄した指先で、表面を軽く触れ、平らにならしたときから組成物が指先に付着しなくなるまでに要した時間を測定し、タックフリータイムとした。

(引張剪断試験) 各組成物をカートリッジから押し出して、23℃で50%の湿度下において、巾25mm、長さ100mm、厚み3mmのアルミニウム板に、接着面積25mm×25mm、厚み0.2mm程度となるように塗布し、30秒後、もう1片のアルミニウム板を互いに違いに重ね合わせて密着させ、同条件で7日間養生後、5mm/分の引張速度にて引張剪断接着強さ(単位: kg/cm<sup>2</sup>)を測定した。

【0087】

【表2】



表1-2

組成物番号		実施例								比較例		
		D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D10	D11	D12
配合	ポリプロピレンオキシド P1	56.3	37.5	18.8	37.5	37.5	37.5	37.5	25	75		37.5
	P2 P3 P4 P5 P6	18.8	37.5	56.3	37.5	37.5	37.5	37.5	25		75	37.5
エポキシ樹脂 (C)	エポコート828 *1	25	25	25	25	25	25	25	50	25	25	
エポキシ硬化剤 (E)	H-3 *2 K1	4	4	4	4	9	9	9	8	4	4	
充填剤	ネオライトSP-T *3	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	ホワイトンS3 *4	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	中空体1 *5					1						
	中空体2 *6						1					
	中空体3 *7 中空体4 *8							1				
顔料	KH380 *9	5	5	5	5	5	5		5	5	5	5
可塑剤	ハイゾール *10 G1	10	10	10	10	25			10	10	10	10
	G2						25					
チキソ性付与剤	ディスパロン8500 *11	3	3	3					3	3	3	3
シラン化合物 (F)	アミノシラン1 *12				1			0.5				
	アミノシラン2 *13					1						
	アミノシラン3 *14						1					
	γ-ポキシシラン *15							0.5	1	1	1	1
貯蔵安定剤	VTMS *16	2	2	2		2	2	2	2	2	2	2
	TES *17				2	2	2	2				
老化防止剤	アデカスタプルA62 *18					1		0.5				
	アデカスタプルA63P *19						1	0.5				
	チオピン327 *20	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	イルダノックス1610 *21	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硬化触媒	AC *22				1							
	J1					1						
	J2						1					
	J3 *23 CBTDL *24	1	1	1				0.2	1	1	1	1
試験結果	タックフリータイム(hr)	2.2	1.4	0.8	1.0	1.2	1.2	1.4	3.1	40	0.4	1.2
	引張剪断強度(kg/cm <sup>2</sup> )	37	35	34	36	38	37	30	50	35	32	7

- \*1 ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (油化シェルエポキシ)  
 \*2 エピキュアH-3 (油化シェルエポキシ)  
 \*3 高純度酸カルシウム (竹原化学工業 (株))  
 \*4 高純度酸カルシウム (白石カルシウム工業 (株))  
 \*5 CBL-STAR SX-39 (東海工業)  
 \*6 ユーカーフェノリックマイクログラブルーズ BJD-0930 (ユニオンカーバイド)  
 \*7 マジックマイクロスフェア-MPL-100CA (松本油脂工業)  
 \*8 マジックマイクロスフェア-MPL-800CA (松本油脂工業)  
 \*9 酸化チタン (石原産業)  
 \*10 酸化水素系高沸点溶剤 (日本石油化学)  
 \*11 脂肪族アミド (南光化成)  
 \*12 γ-アミノプロピルトリメトキシシラン  
 \*13 N-(2-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン  
 \*14 N-(2-アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン  
 \*15 γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン  
 \*16 ビニルトリメトキシシラン  
 \*17 テトラエトキシシラン  
 \*18 ヒンダードアミン系光安定剤 (旭電化工機株式会社)  
 \*19 ヒンダードアミン系光安定剤 (旭電化工機株式会社)  
 \*20 ベンゾトリアゾール系光安定剤 (チバ・スペシアルティ・ケミカルズ株式会社)  
 \*21 ヒンダードフェノール系酸化防止剤 (チバ・スペシアルティ・ケミカルズ株式会社)  
 \*22 ジブチルスズビスアセチルアセトナート  
 \*23 ジブチルスズオキシドと酸との反応物  
 \*24 ジブチルスズグラウレート

【0088】(試験例2)エピコート828(油化シェルエポキシ社製のビスフェノールA型エポキシ樹脂)に可塑剤、充填剤、顔料を添加して混合し、これをA剤とした。また、製造例1-1~1-6で製造したポリプロピレンオキシド(P1)~(P6)にモジュラス調整剤、空気硬化性化合物を添加して混合し、さらに老化防止剤、チキソ性付与剤を添加して混合分散したものに、予め加熱乾燥により水分を除去した充填剤及び顔料を添加して混合し、さらに可塑剤、貯蔵安定剤及びエポキシ硬化剤を添加して混合した。さらにシラン化合物、硬化触媒を添加して混合・脱泡して、これをB剤とした。

尚、各原料の種類及び量は表2に示した通りである。

【0089】得られたA剤及びB剤を、使用の直前に混合・攪拌して、本発明の組成物D13~D20、及び、比較の組成物D21~D24を得た。各組成物の取り扱い易さ(取り扱い性)を3段階評価した(特に取り扱い易い◎、取り扱い易い○、取り扱い難い×、※概して組成物の粘度が低いものほど取り扱い性が良い)。結果を表2-1に示す。

【0090】

【表3】

表 2-1

組成物番号			実施例										比較例			
			D13	D14	D15	D16	D17	D18	D19	D20	D21	D22	D23	D24		
配合 (A剤)	エポキシ樹脂 (C)	ニビコート 828 *1	25	25	25	25	25	25	25	50	25	25	25			
	充填剤	ネオライト SP-T *3 ホワイトン SB *4	20 45	20 45	20 45	20 45	20 45	20 45	20 45	20 45	20 45	20 45	20 45			
	顔料	KR380 *9	5	5	5	5	5	5		5	5	5	5			
	可塑剤	ハイゾール *10	5	5	5	5	5	5	5		5	5	5			
(B剤)	ポリプロピレンオキシド	P1 P2 P3 P4 P5 P6	56.3 18.8	37.5 37.5	18.8 56.3	37.5 37.5	37.5 37.5	37.5 37.5		25 25		75 37.5		50 75	50	50
	充填剤	ネオライト SP-T *3 ホワイトン SB *4 中空球 1 *5 中空球 2 *6 中空球 3 *7 中空球 4 *8	30 60	30 60	30 60	30 60	30 60	30 60	30 60	30 60	30 60	30 60	30 60	30 60	100	100
	可塑剤	ハイゾール *10 G1 G2 DOP *25	5 5	5 5	5 5		20 20			5 5	5 5	5 5	5 5	5 5	10	10
	チキソ性付与剤	ディスバロン 4305 *26	3	3	3					3	3	3	3	3	3	3
	シラン化合物 (F)	アミノシラン 1 *12	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	貯蔵安定剤	VTMS *16 TES *17	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	2	2
	老化防止剤	アデカステブ LA92 *18 アデカステブ LA53P *19 チヌビン 327 *20 イルガノックス 1010 *21	1 1 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1	0.5 0.5 1 1	0.5 0.5 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1	1	1
	セフェラス調整剤	L1 L2 L3 *27 L4 *28				1.3	0.7		0.4 0.4							
	変質硬化性化合物	桐油	5	5	5	8	5	5		5	5	5	5	5	5	5
	光硬化性化合物	アロネクス M305 *29	3	3	3		3	3	10	3	3	3	3	3	3	3
	エポキシ硬化剤 (E)	2,4,6-トリメチルベンゾイルジメチルホスフィン トリエチレンテトラミン	5	5	5	2.5 5	2.5 5	2.5 5	2.5 5	5	5	5	5	5	5	5
	硬化触媒	AC *22 J1 J2 J3 *23 DBTDL *24 J4 *30	1 1	1 1	1 1	0.2	1 1	1 1	1 1	1 1	1 1	1 1	1 1	1 1	1	1
試験結果			取り扱い性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

- \* 1 ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (油化シェルエポキシ)  
 \* 2 過酸化カルシウム (竹炭化学工業 (株))  
 \* 3 過酸化カルシウム (竹炭化学工業 (株))  
 \* 4 過酸化カルシウム (竹炭化学工業 (株))  
 \* 5 CEL-STAR SX-99 (東亜工業)  
 \* 6 ニーガーフェノリックマイクロナーズ RJG-0930 (ユニオンカーバイド)  
 \* 7 マグネティックロスター MFL-100CA (松本油脂工業)  
 \* 8 マグネティックロスター MFL-900CA (松本油脂工業)  
 \* 9 酸化チタン (石原工業)  
 \* 10 硬化促進剤 (日本石油化学)  
 \* 11 ユーロプロピルトリメチルシリラン  
 \* 12 ユーロプロピルトリメチルシリラン  
 \* 13 ビニルトリメチルシリラン  
 \* 14 テトラエチルシリラン  
 \* 15 ヒンダードアミン系安定剤 (旭電化工業株式会社)  
 \* 16 ヒンダードアミン系安定剤 (旭電化工業株式会社)  
 \* 17 ヒンダードアミン系安定剤 (旭電化工業株式会社)  
 \* 18 ヒンダードアミン系安定剤 (旭電化工業株式会社)  
 \* 19 ヒンダードアミン系安定剤 (旭電化工業株式会社)  
 \* 20 ヒンダードアミン系安定剤 (旭電化工業株式会社)  
 \* 21 ヒンダードアミン系安定剤 (旭電化工業株式会社)  
 \* 22 ジブチルスズビスアセチルアセトナート  
 \* 23 ジブチルスズオキシドと酢酸との反応物  
 \* 24 ジブチルスズジラウレート  
 \* 25 フタル酸ジ-2-エチルヘキシル  
 \* 26 水添ひまし油 (精製化油)  
 \* 27 フェニルオキシトリメチルシリラン  
 \* 28 ヘキサメチルジシラン  
 \* 29 特殊アクリレート (東亜合成化学工業)  
 \* 30 2-エチルヘキサンスノラリルアミン=3/1の混合・反応物

【0091】得られた組成物のうち、取り扱い性の良かった組成物 (11点) について、以下の試験を行った。結果を表 2-2 に示す。

(タックフリー試験) JIS A 5758 に準拠してタックフリー試験を行った。主剤及び硬化剤を均一に混合後、速やかにガラス板上に厚さ約 3mm にヘラを用いて平らにならし、標準状態に置いた。エタノールで清浄した指先で、表面を軽く触れ、平らにならしたときから組成物が指先に付着しなくなるまでに要した時間を測定

し、タックフリータイムとした。

(引張剪断試験) A 剤及び B 剤を均一に混合し、23℃で 50% の湿度下において、巾 25mm、長さ 100mm、厚み 3mm のアルミニウム板に、接着面積 25mm × 25mm、厚み 0.2mm 程度となるように塗布し、30 秒後、もう 1 片のアルミニウム板を互い違いに重ね合わせて密着させ、同条件で 7 日間養生後、5mm/分の引張速度にて引張剪断接着強さ (単位: kg/cm<sup>2</sup>) を測定した。

【0092】

【表4】

表 2-2

組成物番号			実施例								比較例		
			D13	D14	D15	D16	D17	D18	D19	D20	D22	D23	D24
配合 (A剤)	エポキシ樹脂 (C)	エポコート828 *1	25	25	25	25	25	25	25	50	25	25	24
	充填剤	ネオライトSP-T *3 ホワイトンSB *4	20 45	20 45	20 45	20 45	20 45	20 45	20 45	20 45	20 45	20 45	
	顔料	RR380 *9	5	5	5	5	5	5		5	5	5	
	可塑剤	ハイゾール *10	5	5	5	5	5	5		5	5	5	
(D剤)	ポリプロピレンオキシド	P1 P2 P3 P4 P5 P6	58.3 18.8	37.5 31.5	18.8 56.3	37.5 37.5	37.5 37.5		37.5 37.5	25 25	75 75		50 50
	充填剤	ネオライトSP-T *3 ホワイトンSB *4 中空体1 *5 中空体2 *6 中空体3 *7 中空体4 *8	30 80	30 80	30 80	30 50 1	30 80 1	30 60 1	30 60 1	30 60 1	30 60 1	30 80 1	50 100
	可塑剤	ハイゾール *10 G1 G2 DOP *25	5	5	5		20 5	20		5	5	5	10
	チキソ性付与剤	デイスパロン#305 *26	3	3	3					3	3	3	3
	シラン化合物 (F)	アミノシランI *12	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	貯蔵安定剤	VIMS *16 TES *17	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	老化防止剤	アデカスタブLA52 *18 アデカスタブLA53P *19 チメビン321 *20 イルガノックス1010 *21	1 1	1 1	1 1	1 1	1 1	1 1	0.5 0.5 1 1		1 1 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1
	ラジカル捕捉剤	L1 L2 L3 *27 L4 *28				1.3	0.7		0.4 0.4				
	空気硬化性化合物	桐油	5	5	5	8	5	5		5	5	5	5
	光硬化性化合物	アロニクスM309 *29	3	3	3		3	3	10	3	3	3	3
	エポキシ硬化剤 (E) 2,4,6-トリス(2,4,6-トリメチルフェニル)-1,3,5-トリエチンテトラミン		5	5	5	2.5 5	2.5 5	2.5 5	2.5 5	5	5	5	5
	硬化触媒	AC *22 J1 J2 J3 *23 DSTOL *24 J4 *30		1 1	1	0.2	1 1	1		1	1	1	1
	試験結果	タックフリータイム[hr] 引張剪断強度[kg/cm <sup>2</sup> ]	1.6 37	1.0 35	0.8 34	0.7 36	0.8 38	0.7 37	0.9 30	2.2 50	28 35	0.3 32	0.8 7

- \*1 ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (旭化成ケミカル)
- \*3 高純度カルシウム (竹原化学工業 (株))
- \*4 高純度カルシウム (山石カルシウム工業 (株))
- \*5 CEL-STAR SK-39 (東海工業)
- \*6 ユーカーフェノリックマイクロバルーン BUJ-0930 (ユニオンカーバイド)
- \*7 マツセトマイクロバルーン WFL-100CA (松本油脂製薬)
- \*8 マツセトマイクロバルーン WFL-800CA (松本油脂製薬)
- \*9 酸化チタン (石原産業)
- \*10 炭化水素系高沸点溶剤 (日本石油化学)
- \*12 3-アミノプロピルトリメチルシラン
- \*16 ビニルトリメチルシラン
- \*17 テトラエチルシラン
- \*18 ヒンダードアミン系光安定剤 (旭化成工業株式会社)
- \*19 ヒンダードアミン系光安定剤 (旭化成工業株式会社)
- \*20 ベンゾトリアゾール系光安定剤 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社)
- \*21 ヒンダードフェノール系酸化防止剤 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社)
- \*22 ジブチルスズビスアセチルアセトート
- \*23 ジブチルスズオキシドと酢酸との反応物
- \*24 ジブチルスズジエチルヘキシル
- \*25 フタル酸ジエチルヘキシル
- \*26 水添ひまし油 (熊本化成)
- \*27 ヴァニルオキシトリメチルシラン
- \*28 ヘキサメチルジシラン
- \*29 特殊アクリレート (東亜合成化学工業)

【0093】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、工業的に容易に取り扱い可能なシラン化合物を原料として得られる加水分解性ケイ素基を有する重合体を用い、

低粘度で取り扱い性に優れ、かつ、硬化後の硬化物の機械強度及び被着体との接着性に優れ、その上、硬化速度が広い範囲で調整可能な硬化性組成物を得ることができる。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	(参考)
C O 9 D 171/02		C O 9 D 171/02	
183/12		183/12	
201/10		201/10	
C O 9 K 3/10		C O 9 K 3/10	G L

Fターム(参考) 4H017 AA03 AB08 AB15 AB17 AC01  
AC05 AC17  
4J002 AC07Y AC11Y CD00X CH05W  
CP10W EF006 EN036 EN066  
EN096 EU076 EV236 EX067  
EX076 EX087 FD146 FD150  
4J038 DB001 DB002 DF021 DF022  
GA13 GA15 JA42 JA57 JB01  
JC32 JC34 JC35 JC36 KA03  
KA04 MA14 NA11 NA12 NA23  
PB12